

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ ⑯ **Offenlegungsschrift**  
⑯ **DE 3932217 A1**

⑯ Int. Cl. 5:  
**H01M 8/04**  
H 01 M 8/14  
H 01 M 8/22  
// C01B 5/00

⑯ Innere Priorität: ⑯ ⑯ ⑯

25.04.89 DE 39 13 580.2

⑯ Anmelder:

Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

⑯ Akt. nzeichen: P 39 32 217.3  
⑯ Anmeldetag: 27. 9. 89  
⑯ Offenlegungstag: 31. 10. 90

⑯ Erfinder:

Schramm, Walter, 8000 München, DE; Hildebrandt, Ulrich, Dr., 8023 Pullach, DE

⑯ Verfahren für den Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen

In Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Ionen leitendem Elektrolyten werden Wasserstoff und Sauerstoff unter Erzeugung elektrischer Energie in Wasser umgewandelt. Zur Verbesserung des Zellwirkungsgrades wird dabei der Kathode der Brennstoffzelle sauerstoffangereichertes Gas zugeführt, das einem Luftzerleger entstammt, wobei zu dessen Herstellung bevorzugt ein Tief temperatur-Luftzerleger Verwendung findet.

Des weiteren wird das sauerstoffangereicherte Gas zusammen mit einem CO<sub>2</sub>-haltigen Gas in stöchiometrischem O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis zugeführt.

Zur Rückgewinnung der Komponenten O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> wird ein Teil des Kathodenabgases rückgeführt, wozu es für die Regulierung der Brennstoffzellentemperatur, unter Erzeugung von Prozeßdampf, abgekühlt und mittels Heißgasgebläse oder Heißgasverdichter rückverdichtet wird.

**DE 3932217 A1**

**DE 3932217 A1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für den Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Ionen leitendem Elektrolyten, in welchen Wasserstoff und sauerstoffhaltige Ionen unter Erzeugung elektrischer Energie zu Wasser umgesetzt werden, wobei der Kathode der Brennstoffzelle Sauerstoff in Form eines sauerstoffhaltigen Gases zugeführt wird.

Aus der deutschen Anmeldung P 38 10 113 ist ein Verfahren zum Betrieb von Brennstoffzellenanlagen bekannt. Als Einsatz wird darin ein Brenngas vorgesehen, beispielsweise Kohlegas aus einer partiellen Oxidation, Stadtgas oder Erdgas, welches in einem Synthesegaserzeuger unter Wasserdampfzusatz in ein H<sub>2</sub>/CO-Synthesegas umgewandelt wird. Dieses Synthesegas wird zur weiteren Konditionierung einer CO-Konvertierung unterworfen, und das entstehende H<sub>2</sub>-Brenngas der Anoden Seite der Brennstoffzelle zugeleitet. Der Kathode wird ein Gemisch aus Kohlendioxid und Luft zugeführt. An der Kathode bilden sich dabei aus Sauerstoff und Kohlendioxid CO<sup>2-</sup>-Ionen, die durch den Ionen leitenden Elektrolyten diffundieren und an der Anode mit Wasserstoff zu Wasser und Kohlendioxid umgesetzt werden.

Der Stickstoff aus dem Oxidationsmittel Luft bewirkt jedoch durch Polarisation eine Blockierung von Teilen der Kathode. Dies hat eine Behinderung des Umsatzes von CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> zu CO<sup>2-</sup>-Ionen und damit gleichzeitig eine Verminderung des Zellwirkungsgrades zur Folge. Außerdem wird an der Kathode ein Abgas mit nicht umgesetzten und anderen, inerten Komponenten abgezogen, von dem ein Teil nach Abkühlung, Verdichtung und Wiederanwärmung zur Kathode zurückgeleitet wird, um die Temperatur der Brennstoffzelle zu regulieren. Bei Verwendung eines CO<sub>2</sub>-Luftgemisches fällt dann am Kathodenaustritt ein hauptsächlich Stickstoff enthaltendes Abgas an, welches wegen des Kreislaufs die kathodenseitig zugeführten wirksamen Sauerstoff- und Kohlendioxidanteile schon am Kathodeneintritt verdünnt. Die notwendige Ausschleusung des Stickstoffs bedingt einen großen Abgasstrom, mit dem für den Prozeß wertvolles CO<sub>2</sub> verloren geht.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Betrieb einer Brennstoffzellenanlage bereitzustellen, welches die Nachteile des Standes der Technik vermeidet.

Die Erfindung löst diese Aufgabe, indem der Kathode der Brennstoffzelle sauerstoffangereichertes Gas zugeführt wird, das einem Luftzerleger entstammt.

Unter einem Luftzerleger sind dabei alle Arten von Vorrichtungen zu sehen, mittels derer, beispielsweise durch Membran-, Adsorptions- oder Tieftemperatur-Technologie, sauerstoffangereichertes Gas gewonnen werden kann.

Vorteilhaft wird dadurch ein stickstoffabgereicherter Sauerstoffstrom bereitgestellt, dessen niedriger Stickstoffanteil die Polarisation und damit die Blockierung der Kathode weitgehend vermeidet.

Da kein oder wenig Stickstoff ausgeschleust werden muß, geht ein weit geringerer Anteil CO<sub>2</sub> verloren als beim Stand der Technik.

In Ausgestaltung der Erfindung wird der Brennstoffzelle sauerstoffangereichertes Gas zugeführt, welches einem Tieftemperaturluftzerleger entstammt.

Gegenüber den weiteren Luftzerlegungsmethoden durch Membran- und Adsorptionstechnik wird die Tieftemperaturluftzerlegung bevorzugt, da sie im Gegensatz zur Membrantechnik hohe Produktreinheit liefert

und auch im Vergleich zur Adsorptionstechnik zur energetisch günstigeren Bereitstellung großer Mengen sauerstoffangereicherten Gases im Stande ist. Besonders für große Brennstoffzellenanlagen wiegt der Vorteil des vergleichsweise geringen spezifischen Energiebedarfs Betriebskosten zusammen mit der Verbesserung des Zellwirkungsgrades schwerer als die etwas höheren Investitionskosten eines Tieftemperaturluftzerlegers.

Die Erfindung weiterbildend wird der Kathode ein sauerstoffangereichertes und ein CO<sub>2</sub>-haltiges Gas zusammen mit stöchiometrischem O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis zugeführt.

Dem sauerstoffangereicherten Gas wird dazu beispielweise ein Gasstrom hohen CO<sub>2</sub>-Gehaltes zugesetzt, der bei der Aufarbeitung des Anodenabgases anfällt. Die Erzeugung eines stöchiometrischen O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnisses in dem der Kathode zugeführten Gas hat den Vorteil, daß auch das Kathodenabgas ein stöchiometrisches O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis aufweist, wodurch an der Kathode ideale Umsetzungsverhältnisse geschaffen werden.

Die Rückführung von Kathodenabgas vor die Kathode hat den Vorteil, daß die Brennstoffzelle durch diesen Kreislauf gekühlt werden kann und daß zugleich die Ausnutzung von O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> steigt, insbesondere bei hohem Sauerstoffgehalt im sauerstoffangereicherten Gas. Im Extremfall könnte fast das ganze Kathodenabgas rückgeführt werden, was minimale CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Verluste bedeutet.

Des weiteren wird der rückgeführte Teil des Kathodenabgases vor seiner Zumischung zum sauerstoffangereicherten Gas mittels Heißgasverdichter oder Heißgasgebläse komprimiert.

Das Kathodenabgas besitzt einen geringeren Druck als das Gas am Kathodeneintritt. Auch durch den Druckverlust bei der Abkühlung des Teilstromes in einem Wärmetauscher zum Zweck der Kühlung der Brennstoffzelle und durch Druckverluste in den Leitungen muß der Teilstrom rückverdichtet werden. Bei Verwendung eines herkömmlichen Verdichters müßte das Abgas auf dessen niedrige Betriebstemperatur zunächst herabgekühlt und verdichtetes Gas wieder angewärmt werden. Dadurch ginge wertvolle Wärme verloren.

Wird dagegen ein Heißluftverdichter oder Heißgasgebläse verwendet, entfällt vorteilhaft dieser aufwendige Schritt, und darüber hinaus kann die gesamte vom Teilstrom abgegebene Wärme bei hoher Temperatur genutzt werden.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist nicht auf Brennstoffzellen mit Wasserstoff-Brenngasbeschickung beschränkt, sondern wird ebenso vorgeschlagen für Brennstoffzellen mit interner Reformierung.

Wie bekannt werden diese Brennstoffzellen mit einem Gemisch aus Kohlenwasserstoffeinsätzen, beispielsweise Erdgas etc., und Wasserdampf beschickt und erzeugen im Anodenraum unter Ausnutzung der Brennstoffzellenwärme den zur Umsetzung notwendigen Wasserstoff selbst.

Das erfindungsgemäße Verfahren sei weiterhin beispielhaft anhand der Figur beschrieben. Konzentrationen sind dabei in Mol-% angegeben.

Über Leitung 1 wird ein Wasserstoffbrenngas, das einem Dampfreformer mit nachgeschalteter CO-Konvertierung entstammt, der Zusammensetzung

H <sub>2</sub>	63,5%
CO	4,5%
CH <sub>4</sub>	1,7%
CO <sub>2</sub>	13,2%
H <sub>2</sub> O	17,6%

5

mit einem H<sub>2</sub>-Rückführungsstrom 2 vermischt. Im Wärmetauscher E1 wird dieser Gemischstrom auf Brennstoffzellen-Betriebstemperatur von beispielsweise 10 600°C erwärmt und der Anodenseite A zugeführt. Am Anodenaustritt fällt ein Anodenabgas 3 an. Dieses wird im Wärmetauscher E2 abgekühlt, wobei darin vorhandenes Wasser teilkondensiert, in Abscheider D abgeschieden und über Leitung 4 abgezogen wird. Das nun 15 weitgehend von Wasser befreite Anodenabgas 5 hat eine Zusammensetzung von

H <sub>2</sub>	24,2%
CO	4,6%
CH <sub>4</sub>	1,6%
CO <sub>2</sub>	69,0%
H <sub>2</sub> O	0,6%

20

und wird zur weiteren Aufarbeitung einer Wäsche W 25 zur CO<sub>2</sub>-Entfernung unterworfen. Das von CO<sub>2</sub> weitgehend befreite Anodenabgas 6 wird in einer Druckwechseladsorptionsanlage P zur Wasserstoffgewinnung weiter gereinigt. Dabei entstehendes Restgas 7 wird der Reformерheizung zugeleitet. Der in der Druckwechseladsorptionsanlage gewonnene Wasserstoff wird als H<sub>2</sub>-Rückführungsstrom 2 auf den Druck des H<sub>2</sub>-Brenngases im Verdichter V1 rückverdichtet und dem H<sub>2</sub>-Brenngas zugemischt. Der Kathodenseite K der 30 Brennstoffzelle wird sauerstoffangereichertes Gas 9 zugeführt. Dieses wird aus Luft 8 in einem Tieftemperaturluftzerleger L gewonnen und setzt sich zusammen aus

O <sub>2</sub>	99,5%
Ar	0,4%
N <sub>2</sub>	0,1%

40

Diesem Strom wird vor der Kathode ein CO<sub>2</sub>-reiches 45 Gas, mit einem CO<sub>2</sub>-Gehalt von nahezu 100%.

CO<sub>2</sub>-Strom 11 entstammt der Desorption R des Waschmittels der Wäsche W. Nach der Zumischung des CO<sub>2</sub>-Stromes wird das sauerstoffangereicherte Gas auf den Arbeitsdruck der Brennstoffzelle von beispielsweise 50 8,0 bar im Verdichter V2 verdichtet und in Wärmetauscher E3 etwa auf Brennstoffzellentemperatur angewärmt und mit rückgeführtem Kathodenabgas 13 vermischt. Am Kathodenaustritt wird ein Abgas 10 abgezogen, von dem ein Teil 12 abgezweigt wird. Dieser wird in 55 Wärmetauscher E4 unter Wärmenutzung bei hoher Temperatur, d.h. z.B. unter Erzeugung von Prozeßdampf abgekühlt und in Heißverdichter V3 auf den Druck der Brennstoffzelle verdichtet, bevor er dem Kathodeneintrittsgas zugemischt wird. In dieser speziellen 60 Ausführungsform kann ein Zellwirkungsgrad von nahezu 80% erreicht werden. Mit einem kleinen Teilstrom 14 des Kathodenaustrittsgases werden alle in die Kathode eingebrachten Inertgase wie z.B. Argon und Stickstoff ausgeschleust. Das Restgas 15 des Luftzerlegers L, 65 Stickstoff, kann anderweitig genutzt werden.

## Patentsprüche

1. Verfahren für den Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Ionen leitendem Elektrolyten, in welchen Wasserstoff und sauerstoffhaltige Ionen unter Erzeugung elektrischer Energie zu Wasser umgesetzt werden, wobei der Kathode der Brennstoffzelle Sauerstoff in Form eines sauerstoffhaltigen Gases zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Kathode der Brennstoffzelle sauerstoffangereichertes Gas zugeführt wird, das einem Luftzerleger entstammt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das sauerstoffangereicherte Gas einem Tieftemperaturluftzerleger entstammt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kathode ein sauerstoffangereichertes Gas und ein CO<sub>2</sub>-haltiges Gas mit stöchiometrischem O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis zugeführt werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kathode zusätzlich das Kathodenabgas ganz oder teilweise zugeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der rückgeführte Teil des Kathodenabgases vor seiner Rückführung zur Kathode bei hoher Temperatur gekühlt und mittels Heißgasverdichter oder Heißgasgebläse verdichtet wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

